УДК 666. 5

В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, ***А.В. ЗАЙЧУК***, канд. техн. наук,
Е.С. МИХАЙЛЮТА, ***Е.В. АЛЕКСЕЕВ***, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
А.И. ЧЕБЕРКО, канд. техн. наук, ООО «Днепрокерамика»

ЗАГЛУШЕННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ТОНКОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА

Робота присвячена розробці складів заглушених цирконових глазурей для тонкокерамічних виробів низькотемпературного випалу (при 1200 ^{o}C). Досліджено вплив добавок CaO, BaO, MgO, Al_2O_3 і SiO_2 на оптичні властивості глазурей та встановлена принципова можливість одержання склопокриттів з високими показниками білизни (84,8 %) та блиску (79 %), які не містять оксиду цинку – дорого та шкідливого компоненту. Доведена ефективна роль заміни у складі цирконвміщуючої глазурі оксиду кальцію до 3 мас. % на кремнезем як окремо, так і у композиції з оксидом барію. Одержані результати можуть бути використані при виробництві виробів санітарного та господарчо-побутового призначення.

This work is devoted the elaboration of compositions non-fritted opaque zircon glazes for think-ceramic goods low-temperature firing (1200^{o}C). The influence of additions CaO, BaO, MgO, Al_2O_3 and SiO_2 on the optical characteristics of glazes was studied. The possibility to obtain the glass-covering with high indexes of whiteness (84.8 %) and shine (79 %) was proved. This covering is non contain the ZnO, which is expensive and harmful component. The effective role of replacement the CaO to 3 mas.% on the composition SiO_2 with BaO was established. The results of this work may be used in the production of goods sanitary and domestic purpose.

Неотъемлемой и весьма важной частью санитарных керамических изделий является глазурное покрытие, которое наносится на бóльшую часть поверхности и формируется вместе с черепком при однократном обжиге. Состав глазури подбирается конкретно к каждому виду изделий с целью обеспечения в них как хорошего эстетичного вида, так и необходимых функциональных свойства. Для санитарной керамики в настоящее время в основном используют нефриттованные циркониевые глазури, которые в процессе обжига оплавляются и образуют на поверхности изделий тонкий стекловидный слой толщиной 200 – 400 мкм. При этом основной фазой наиболее распространенных цирконийсодержащих глазурей является прозрачное силикатное стекло, в котором равномерно распределены кристаллы циркона ($ZrSiO_4$) или диоксида циркония (ZrO_2) [1]. Необходимо отметить, что при всем многообразии известных глазурей, практически все они содержат в своем составе оксид цинка (ZnO), который является токсичным и довольно дорогостоящим

компонентом, что обусловливает существенное повышение себестоимости выпускаемой продукции. В то же время оксид цинка оказывает весьма эффективное влияние на качественные показатели стеклопокрытий, а именно - белизну и блеск, а также растекание глазури.

В связи с изложенным, актуальной задачей является разработка составов заглушенных цирконийсодержащих глазурей, не содержащих оксида цинка и обладающих после обжига при температуре 1200 ^{o}C высокими эстетико-декоративными характеристиками.

Для исследований была взятая нефриттованная цирконийсодержащая глазурь ООО «Днепрокерамика», содержащая 1,51 мас. % ZnO. Компонентный состав глазури включает турецкий полевой шпат, кварцевый песок, просяновский каолин, химически осажденный мел, цинковые белила, владикавказский доломит, углекислый барий, цирконовый концентрат (5 мкм) и микротальк. Известно [2], что на степень непрозрачности и соответственно белизну стеклопокрытий оказывает влияние множество факторов, но одним из определяющих является химический состав циркониевых глазурей. При этом важную роль, особенно в сложных многокомпонентных системах, играет как природа вводимых сырьевых компонентов, так и их содержание [3].

В качестве компонентов, препятствующих растворению глушащей фазы в расплаве и способствующих ее равномерному распределению, рекомендуется использовать щелочноземельные оксиды, которые положительно влияют на кристаллизацию соединений циркония, белизну и блеск покрытий [1], способствуют изменению показателя преломления стеклофазы, а также высокотемпературной вязкости и поверхностного натяжения расплава [4, 5].

На начальном этапе исследований было изучено влияние замены оксида цинка на оксиды магния, кальция и бария как отдельно, так и в различных соотношениях в соответствии с симплекс-решетчатым методом планирования эксперимента [6]. Указанные оксиды здесь и далее вводили в виде соответствующих углекислых солей. Глазури готовили путем совместного мокрого помола компонентов в шаровой мельнице при влажности водной суспензии 38 % до остатка на контрольном сите № 0063 не более 0,1 %. Для обеспечения требуемых реологических характеристик суспензий в их состав дополнительно вводили 0,12 % жидкого стекла. Керамические образцы с нанесенными на них опытными глазурями обжигали в лабораторной электрической печи с выдержкой 2 часа при максимальной температуре 1200 °C, что соответствовало заводским условиям.

Матрица планирования эксперимента и свойства исследуемых глазурей приведены в табл. 1. Полученные данные свидетельствуют о том, что по мере увеличения количественного соотношения всех исследуемых добавок оксидов щелочноземельных металлов оптические показатели опытных образцов снижаются в разной степени. Так, белизна исследуемых глазурей (коэффициент диффузного отражения, КДО), контролируемая с помощью компаратора цвета КЦ-3, снижается на 4,5 – 10 % по сравнению с показателем для покрытия базового состава.

Таблица 1

Матрица планирования эксперимента и свойства опытных глазурей

Номер состава	Содержание «псевдокомпонентов»			Реальные координаты			Оптические характеристики	
	X_1	X_2	X_3	CaO	BaO	MgO	Белизна (КДО), %	Блеск (КЗО), %
0*	0	0	0	0	0	0	79,5	69,0
1	1	0	0	1,5	0	0	69,9	65,0
2	0,5	0,5	0	0,75	0,75	0	69,6	68,0
3	0	1	0	0	1,5	0	74,1	69,0
4	0	0,5	0,5	0	0,75	0,75	74,4	68,0
5	0	0	1	0	0	1,5	75,0	64,0
6	0,5	0	0,5	0,75	0	0,75	72,8	69,0
7	0,333	0,333	0,333	0,5	0,5	0,5	72,2	69,0

* состав заводской глазури, воспроизведенный в лабораторных условиях

Из полученных данных эксперимента следует, что замена оксида цинка на оксид кальция (состав 1) наиболее отрицательно влияет на оптические показатели стеклопокрытий. При этом его белизна составила 69,9 %, а блеск – 65,0 %. По мере увеличения в составе глазури оксида бария взамен оксида кальция (составы 3, 4) отмечено существенное увеличение коэффициентов диффузного и зеркального отражения (КЗО) до 74,1 и 69,0 % соответственно.

Наиболее благоприятное влияние на степень заглушенности стеклопокрытий из изученных оксидов щелочноземельных металлов оказывает MgO (состав 5), по мере увеличения которого до 1,5 мас. % в составе опытной глазури значение КДО растет до 75,0 %. Однако, при этом отмечено также ухудшение блеска покрытий до 64,0 %, что вызвано, по всей видимости, повышением степени закристаллизованности стеклослоя, обогащенного оксидом магния.

Таким образом, по эффективности влияния добавок оксидов металлов второй группы в пределах изученных концентраций на белизну опытных образцов их можно расположить в следующий ряд: MgO > BaO > CaO. На усиление блеска глазурных покрытий наиболее ощутимо влияет оксид бария.

Поскольку полученные данные позволили установить негативную роль оксида кальция на степень заглушенности глазурных покрытий цирконом, то в дальнейшем нами было исследовано влияние наиболее эффективных из изученных добавок: оксидов магния, бария, а также оксида алюминия, который, согласно литературным данным [1], могжет оказывать благоприятное воздействие на белизну стеклослоя. При этом из заводской глазури полностью вывели оксид цинка, и исследовали зависимость изменения оптических характеристик опытных глазурных покрытий от количества и соотношения исследуемых оксидов. Полученные результаты приведены на рис. 1 и 2.

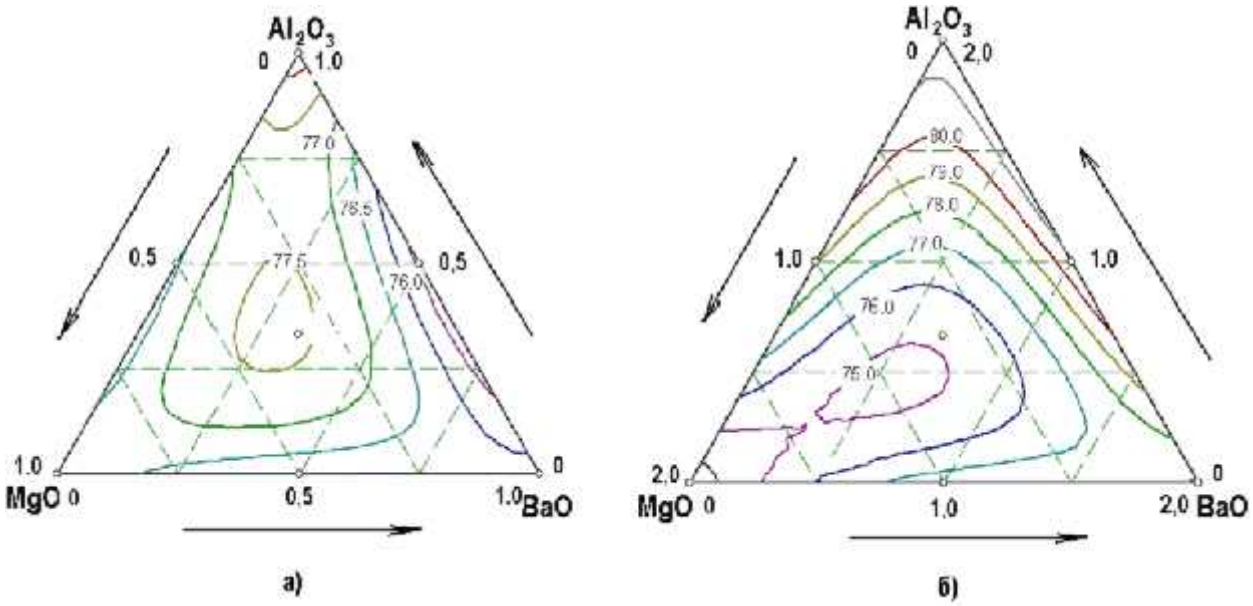

Рис. 1. Влияние исследуемых добавок на белизну глазурных покрытий:
а – замена 1 мас.% оксида кальция; б – замена 2 мас.% оксида кальция

Анализ данных эксперимента показал, что все изученные оксиды введенные вместо части оксида кальция (1 – 2 мас. %) в состав базовой глазури, не содержащей цинковых белил (КДО = 74,0 %), улучшают ее белизну. Наиболее эфективное влияние оказывает оксид алюминия, по мере увеличения содержания которого до 2 мас. % существенным образом растет заглушенность опытных стеклопокрытий, что подтверждается как визуальной оценкой качества поверхности глазури, так и значениями КДО, находящимися в пределах 78,4 – 80,9 %.

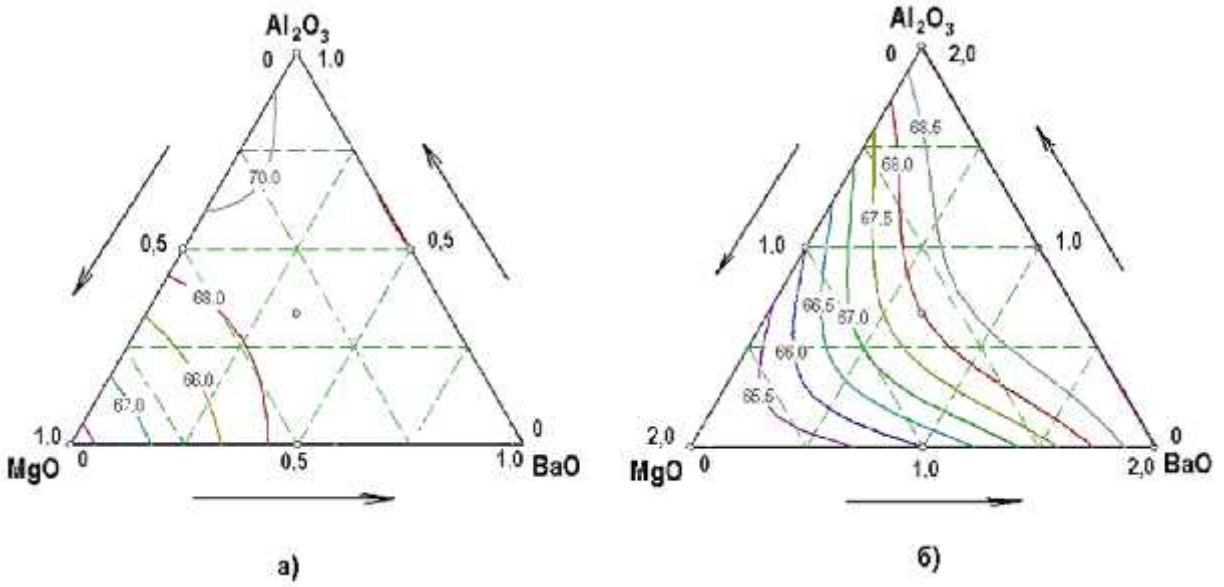

Рис. 2. Влияние исследуемых добавок на блеск глазурных покрытий:
а – замена 1 мас.% оксида кальция; б – замена 2 мас.% оксида кальция

Отмеченное можно объяснить снижением растворимости циркона в стеклорасплавах, содержащих Al_2O_3. Кроме того, оксид алюминия способствует снижению показателя преломления глазури, повышая его разницу между стекло- и кристаллической фазами и тем самым усиливает эффект глушения [1]. При этом также имеет место повышение коэффициента зеркального отражения стеклослоя с 64,0 до 69 %.

Совместное введение в составы опытных глазурей оксидов алюминия, магния и бария также обеспечивает достаточно высокие показатели белизны, которые возрастают по мере увеличения концентрации исследуемых добавок и для оптимальных составов достигают 79,1 и 80,9 % соответственно.

Вводимые оксиды магния и бария как совместно, так и раздельно в меньшей степени повышают белизну стеклослоя (рис. 1), которая для данной группы составов находится в пределах 73,3 – 77,6 %. Оксид магния в наибольшей степени способствует снижению показателя блеска стеклослоя с 64,0 для базовой глазури до 58,0 % в составе, содержащем 2 % MgO вместо аналогичного количества CaO (рис. 2).

Таким образом, проведенными исследованиями установлено положительное влияние замены оксида кальция на Al_2O_3 в количестве до 2 мас. % как отдельно, так и в композиции с оксидом бария на оптико-декоративные характеристики полученных стеклопокрытий, причем показатели белизны превосходят таковые для заводской цинксодержащей глазури на 1,5 – 2 %.

Выше сказанное вызвало интерес исследования влияния замены замены

3 мас. % CaO в составе базовой глазури на оксид алюминия, а также кварцевый песок как отдельно, так и в соотношении 1:1 с оксидом бария Выбор кремнезема обусловлен тем, что он еще в большей степени, нежели оксид алюминия, снижает показатель преломления стеклофазы [7] и тем самым может способствовать усилению эффекта глушения опытных глазурных покрытий. Анализ полученных данных показал, что при увеличении в составе базовой нефриттованной глазури содержания оксида алюминия или кремнезема (до 3 мас. %) как отдельно, так и совместно с оксидом бария при одновременном выведении эквивалентного количества оксида кальция, отмечено существенное усиление эффекта глушения стеклослоя, которое ростом показателя белизны. Причем, как и ожидалось, наиболее положительное влияние оказал кремнезем (КДО = 82,32 – 84,82 %), а белизна глазурей, содержащих дополнительно технический глинозем, повысилась до 81,84 – 83,22 %. При этом блеск стеклослоя находился в пределах 67 – 69 %.

Проведенный рентгенофазовый анализ обожженных при температуре 1200 °С циркониевых глазурей (рис. 3) позволил установить присутствие в их

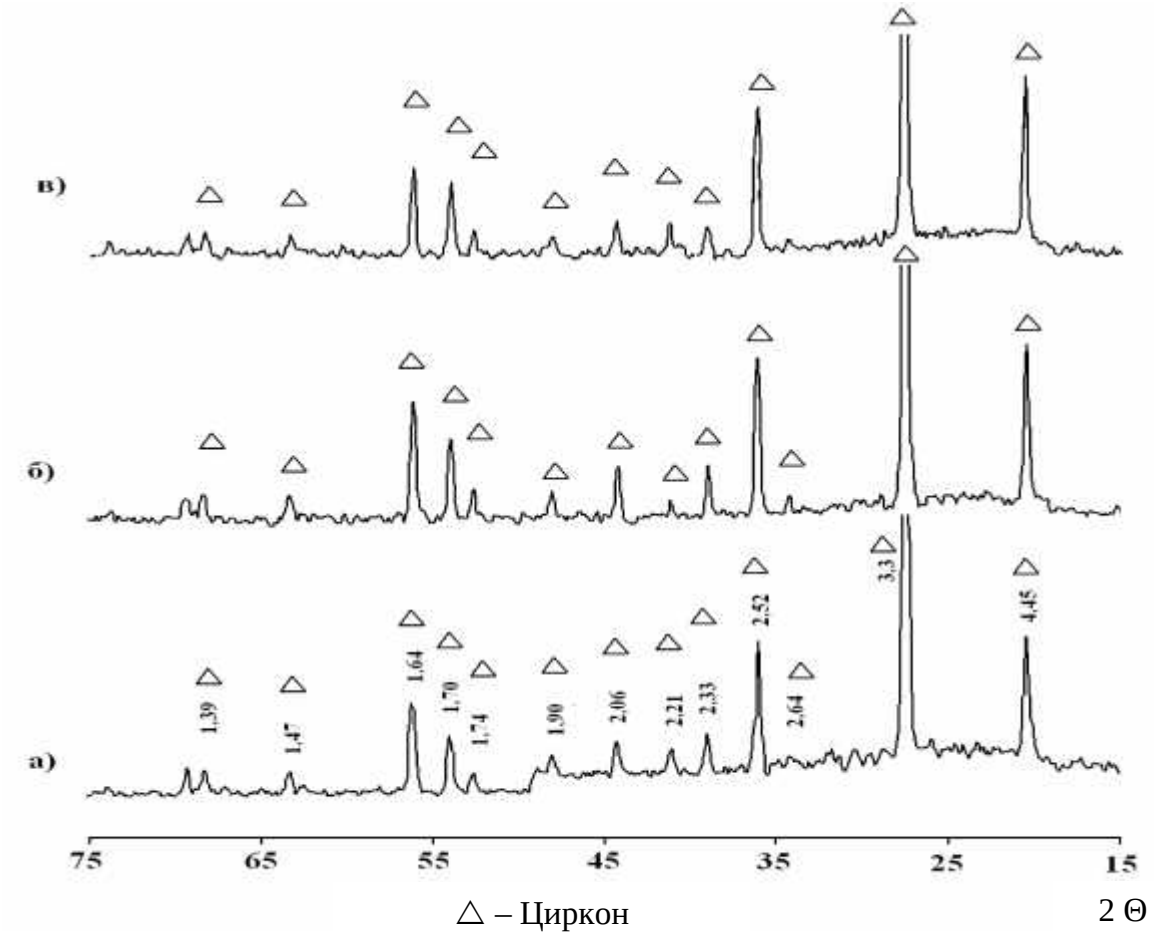

Рис. 3. Рентгенограммы опытных глазурей: заводской (а), при замене 3 % CaO на Al_2O_3 (б) и при замене 3 % CaO на SiO_2 (в)

составе лишь одной кристаллической фазы – силиката циркония ($ZrSiO_4$), с присущими для него основными дифракционными максимуми (d = 4,42; 3,3; 2,52). Относительная интенсивность последних несколько выше для опытных глазурей по сравнению с заводской, что свидетельствует об увеличении количества образовавшихся кристаллов глушителя в полученных стеклопокрытиях и подтверждается усилением их белизны. Выше отмеченное позволяет сделать вывод о том, что вводимые взамен оксида кальция глинозем или кремнезем в процессе обжига покрытий, растворяясь в стеклорасплаве, повышают его высокотемпературную вязкость, что, в свою очередь, тормозит процесс растворения в нем глушителя.

Полученные данные также согласуются с петрографическими исследованиями опытных образцов глазурных покрытий в проходящем свете, проведенными на оптическом микроскопе CARLZEISS JENA NU-2 (рис. 4).

Рис. 4. Микроструктура опытных покрытий

В частности установлено, что в микроструктуре базового (рис. 4а) и опытного (рис. 4б) стеклослоя, полеченного в результате замены 3 % CaO эквивалентным количеством Al_2O_3 в составе базовой глазури, имеются некоторые отличия, а именно – в последнем наблюдается увеличение количества равномерно распределенных мелких кристаллов циркона.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований установлена принципиальная возможность получения стеклопокрытий с высокой степенью белизны и блеска, не содержащих оксида цинка. При

этом доказана эффективная роль замены в составе базовой цирконсодержащей глазури оксида кальция (до 3 мас. %) на кремнезем или глинозем как отдельно, так и в композиции с оксидом бария. Полученные глазурные покрытия отличаются высокой степенью белизны (КДО составляет до 84,82 %), которые превосходят показатели заводской цинксодержащей глазури.

Список литературы: 1. *Носова З.А.* Циркониевые глазури. – М.: Стройиздат, – 1973. – 192 с. **2.** *Левицкий И.А., Мазура Н.В.* Глушенные глазури высокотемпературного обжига для санитарных керамических изделий // Стекло и керамика. - 2005. - №7. - С. 21-24. **3.** *Мороз И.И.* Фарфор, фаянс, майолика. - Киев: Техніка, 1975. - 351с. **4.** *Воеводин В.И.* Нефриттованная глухая глазурь для санитарных керамических изделий // Стекло и керамика – 2000. - №7. – С. 14-16. **5.** *Павлушкин Н.М.* Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1970. – 539 с. **6.** *Бондарь А.Г., Статюха Г.А.* Планирование эксперимента в химической технологии. – К.: Выща школа, 1976. – 184 с. **7.** *Аппен А.А.* Химия стекла. – Л.: Химия. – 1974. – 352 с.

Поступила в редколлегию 24.09.07

УДК 668.98

С.В. КОВАЛЬ, докт. техн. наук, Технический Университет,
г. Ольштыне, Польша, ***В.А. САПОЖНИКОВ***, ОГАСА, Одесса, Украина

ИЗМЕНЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ПОЛЕЙ СВОЙСТВ БЕТОНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ДОБАВОК

Досліджено дію факторів складу бетону на показникі його якості і однорідності в умовах вертикального бетонування елементів монолітних споруд. Побудовані комплекси експериментально-статистичних моделей, що описують вплив модифікуючої добавки та заповнювачів на однорідність міцності, водопоглинання та інших властивостей.

Studied has been the of concrete factors on quality and uniformity indices when vertically forming the members cjncrene consructions. The complexes of experimental-statistical models have been built desribing the effects of modifying additives and aggregates on uniformity of strength.

Постановка задачи. В результате сложных процессов расслоения, седиментации, пристеночных эффектов, тепломассопереноса однородность бетонной смеси при укладке в конструкцию нарушается (что может быть зафиксировано тем или иным способом – просвечивание, испытание фрагмен-